



Facultad de Ciencias

**DETECCIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN  
EL AGUA DE MAR CON  
ESPECTROSCOPIA RAMAN**  
(MICROPLASTICS DETECTION IN SEA WATER USING  
RAMAN SPECTROSCOPY)

Trabajo de Fin de Grado para acceder al  
**GRADO EN FÍSICA**

Autor: Pablo Ortega Ruiz

Director: Adolfo Cobo García

Junio 2020

# Resumen

---

El objetivo de este proyecto es la detección y cuantificación de los microplásticos presentes en el agua de mar u oceánica. Para llevar a cabo este objetivo se ha utilizado una técnica de espectroscopía láser, en concreto, espectroscopía Raman. Debido a la imposibilidad de medir de manera experimental, el trabajo se ha llevado a cabo trabajando en la simulación de los espectros mediante el programa Matlab, para poder realizar posteriormente los procesos de detección y cuantificación.

El trabajo se ha dividido en dos partes: la simulación de los diferentes espectros y el procesamiento de la información obtenida a través de Matlab.

## *Abstract*

---

*The main goal of this project is the detection and quantification of microplastics present in the sea water. To carry out this goal, a laser spectroscopy technique, Raman spectroscopy, has been used. Due to the impossibility of doing experimental measurements, the project has been done through a simulation of the spectra using Matlab, to be able to carry out the detection and quantification processes later.*

*The project has been divided into two parts: the simulation of the different spectra and the data processing of the spectral information through Matlab.*

## Palabras clave

---

Microplásticos, espectroscopía Raman, polímeros termoplásticos, agua de mar.

## *Keywords*

---

*Microplastics, Raman spectroscopy, thermoplastic polymers, sea water.*

# Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia, en especial a mis padres, hermano y abuela, por apoyarme y animarme en todo momento.

A mis compañeros de clase, en especial a Rubén, Gallo, María y Cote, por hacer más llevaderos los momentos difíciles y por su ayuda a lo largo de estos cuatro años.

A Carmen, por ser si mi apoyo incondicional desde que nos conocimos.

A Adolfo, mi director, por su gran ayuda y paciencia conmigo para la realización de este proyecto.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2. Microplásticos</b>	<b>5</b>
2.1. Plásticos . . . . .	5
2.2. Características . . . . .	7
2.3. Impacto ambiental . . . . .	8
2.3.1. Ingestión . . . . .	9
2.3.2. Transferencia a lo largo de la cadena trófica . . . . .	9
2.4. Toxicidad de los microplásticos ingeridos . . . . .	10
2.5. Degradación ambiental . . . . .	11
2.6. Origen . . . . .	12
2.7. Fuentes . . . . .	12
2.8. Impacto en la salud humana . . . . .	13
2.9. Riesgos . . . . .	14
2.10. Conclusiones . . . . .	15
<b>3. Metodología</b>	<b>16</b>
3.1. Espectroscopía Raman . . . . .	17
3.1.1. Efecto Raman . . . . .	17
3.2. Dispositivo experimental . . . . .	20
3.3. Espectros teóricos . . . . .	21
<b>4. Medidas experimentales y síntesis de espectros</b>	<b>26</b>
4.1. Fuentes de ruido . . . . .	26
4.2. Simulación . . . . .	26
4.3. Fityk . . . . .	27
4.4. Resultados de la simulación de espectros . . . . .	28
<b>5. Detección y cuantificación</b>	<b>31</b>
5.1. Métodos ModPoly e iModPoly . . . . .	31
5.2. Método Savitzky -Golay . . . . .	33
5.3. Detección . . . . .	34
5.4. Cuantificación . . . . .	36
<b>6. Conclusiones</b>	<b>39</b>
6.1. Resumen . . . . .	39
6.2. Conclusiones . . . . .	39
6.3. Líneas futuras . . . . .	39

## 1. Introducción

Uno de los grandes problemas de contaminación que han existido y existe a día de hoy en la Tierra es la contaminación debida a los plásticos. Estos materiales se han utilizado a gran escala durante el último siglo y su uso se está viendo aumentado en los últimos años debido a sus bajos costes y a sus diversas propiedades que hace que tengan numerosas utilidades.

Los microplásticos son una subfracción de los plásticos, se definen como un grupo de materiales sintéticos que están hechos de polímeros derivados del petróleo o de base biológica. El criterio para ser considerado microplástico es que su tamaño sea entre  $0.1\ \mu\text{m}$  y  $5\ \text{mm}$ . Principalmente provienen de la actividad industrial y el consumo humano. Además, este tipo de micropartículas se encuentran en el océano y su crecimiento es cada vez mayor.

Hasta hace relativamente poco tiempo no se tenía demasiado conocimiento sobre los microplásticos, y aun a día de hoy se necesitan realizar numerosos estudios para conocer la cantidad y tamaño que existen a lo largo de los océanos y mares y los riesgos que presentan para la salud humana y de los animales.

Al encontrarse en los océanos, su presencia en la cadena trófica marina va en aumento. Primero, ingresan debido al zooplancton, que se alimenta de ellos a la vez que los propios alimentos naturales. Seguidamente, el zooplancton es ingerido por peces y moluscos y así entran en la cadena alimentaria marina, llegando finalmente a nosotros. Por otra parte, no solo llegan a nosotros desde los animales marinos, sino que también se encuentran en el agua de los grifos e incluso hasta en el agua embotellada.

Aunque los efectos en la salud humana y de los animales aún son desconocidos, hay que tener en cuenta que generalmente contienen sustancias químicas y aditivos, que pueden ser tóxicos y por tanto afectar a los animales y a los seres humanos.

El primer paso para eliminar los que existen en los océanos y mares es poder detectarlos y cuantificarlos. Por tanto, el objetivo que se plantea en este trabajo es realizar un sistema eficiente de caracterización y detección de microplásticos suspendidos en agua marina. Para ello, se utilizarán los microplásticos más comunes presentes en el océano a diferentes concentraciones y se crearán muestras de agua marina con diferentes cantidades de microplásticos suspendidos. El objetivo es analizar qué microplásticos hay y que concentraciones son detectables.

En concreto, se ha llevado acabo un análisis de nueve tipos de microplásticos en diferentes concentraciones. Para este análisis se ha utilizado la técnica de espectroscopía Raman, ya que permite obtener huellas espectrales diferentes para identificar cada uno de los plásticos, al ser su composición molecular diferente. Debido a la imposibilidad de realizar medidas experimentales en el laboratorio, el procedimiento de obtención de espectros, detección y cuantificación se ha realizado de manera simulada mediante Matlab.

## 2. Microplásticos

### 2.1. Plásticos

Los plásticos se refieren a materiales que consisten en polímeros orgánicos y aditivos [1] y que tienen la propiedad de ser maleables y por tanto pueden ser moldeados en objetos sólidos de diversas formas. Por sus características tienen una gran cantidad de aplicaciones. [2]

Los plásticos que se encuentran en el mar son polímeros orgánicos de alto peso molecular, ya que tienen una arquitectura molecular característica de cadena larga [3], es decir macromolecular. Un polímero es una molécula de alta masa molar, cuya estructura comprende la repetición múltiple de unidades derivadas de moléculas de baja masa molar (monómeros) [1]. Su componente principal es el carbono. Estos polímeros están formados por agrupaciones de monómeros idénticos (homopolímeros) o diferentes monómeros en varias secuencias posibles (copolímeros) unidos mediante polimerización. Estos últimos son los menos frecuentes. Normalmente, son sintetizados comúnmente a partir de derivados químicos del petróleo. Los polímeros que se ablandan al calentarse son los que se denominan materiales plásticos. Estos materiales presentan aditivos como plastificantes, colorantes, estabilizadores o auxiliares tecnológicos con el propósito de mejorar las propiedades específicas. Dichos aditivos modifican la cinética de la degradación y complican la tarea de evaluar los riesgos que suponen los microplásticos [1]

Los polímeros termoplásticos son los más frecuentes y dominan el mercado. Estos son: polietileno de alta y baja densidad (PE), polipropileno (PP), policloruro vinilo (PVC), poliestireno (PS), poliuretano (PUR) y tereftalato de polietileno (PET). Representan el 90 % de la producción de plásticos.[1][3] [4]. Se suelen sintetizar de combustibles fósiles pero también se puede utilizar biomasa.

Otros tipos de polímeros, como los polímeros formados de fibras utilizados para textiles sintéticos, poliésteres insaturados reforzados y también cauchos, pueden convertirse en componentes de microplásticos [1]. Algunos plásticos de base biológica recientemente desarrollados, así como los plásticos que afirman ser biodegradables, también pueden contribuir a los desechos plásticos, ya que no se degradan completamente en condiciones naturales [1] [5]

En la figura 1 [3] se presenta la producción de polímeros artificiales (plástico) y naturales, incluyendo algunas aplicaciones comunes y el origen de los microplásticos.

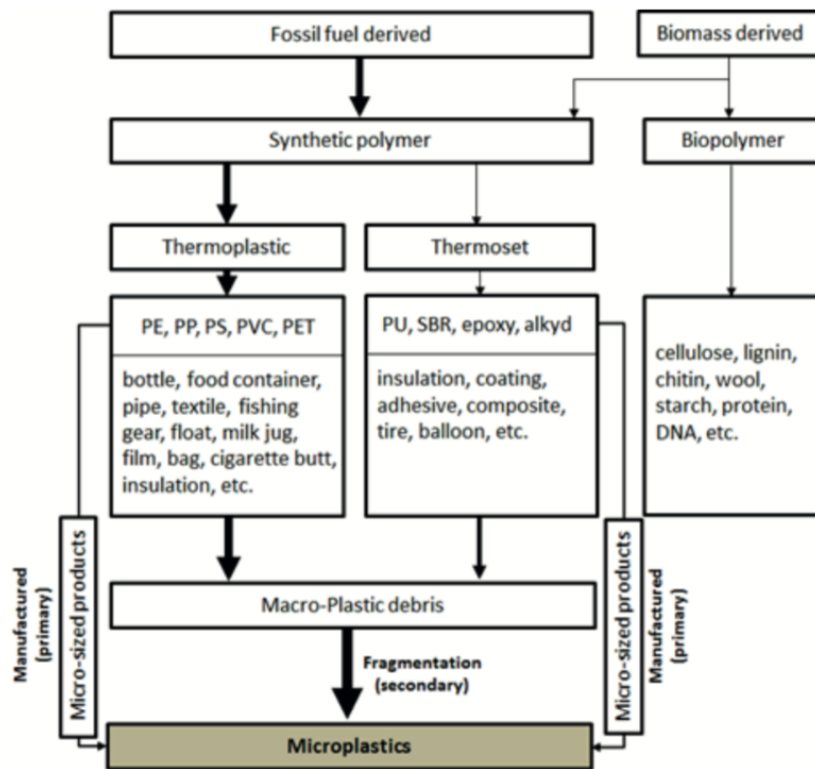


Figura 1: Origen de los plásticos, tipo de plástico, y su proceso de formación como microplástico

Como se ha mencionado, debido a sus numerosas aplicaciones, se han producido un número grandísimo de plásticos en el último siglo. Por ejemplo, la producción anual global de 350 millones de toneladas en el año 2017 estableció el plástico como el tercer material más abundante hecho por el ser humano. Desde la década de 1950, una tasa de crecimiento anual promedio del 4 % ha dado lugar a una producción acumulada de 8.300 millones de toneladas. [6]. Esto ha supuesto que en estos momentos haya una gran contaminación por parte de los desechos plásticos.

Una subfracción de los plásticos son los microplásticos. Estos serán el objeto de detección en este trabajo.

## 2.2. Características

Los microplásticos han llamado la atención del público en general y de los responsables políticos a raíz de las crecientes preocupaciones sobre la contaminación plástica en el medio marino [6]. Existe un consenso social para acabar con esta contaminación, debido a que existen informes de la presencia de estos en cualquier parte del mundo.

Los microplásticos son un grupo de materiales sintéticos, producidos a partir de polímeros derivados del petróleo o de base biológica. Son partículas sólidas, que no son solubles en agua y cuya degradabilidad es baja. [1]. Como se ha mencionado ya, los microplásticos tienen un tamaño de entre 0.1  $\mu\text{m}$  y 5 mm [3]. Dentro de los microplásticos existen dos tipos diferentes: primarios y secundarios.

Los microplásticos primarios son piezas de plástico que se fabrican originalmente con tamaño microscópico y sirven para ser usados en determinados productos. Tras su uso llegan a un medio natural en el mismo estado que han sido fabricados. Generalmente son microesferas (que se encuentran en productos cosméticos) y debido a su tamaño se cuegan fácilmente por los desagües y no son filtrados. Otros ejemplos son de estos son los limpiadores faciales, pasta de dientes, geles exfoliantes, vectores de medicamentos o piezas de impresión 3D. También es importante tener en cuenta los *pellets* (partículas de plástico de 2 a 5 mm).

Por otra parte, los microplásticos secundarios son aquellos que se forman debido a la degradación de otros plásticos más grandes. Se produce una fragmentación debido al paso del tiempo, la exposición prolongada a la luz ultravioleta (UV) y la abrasión física [3]. Estos pueden ser de origen terrestre o marino. Los de origen marino pueden estar derivados de equipos de pesca y aguas residuales de los barcos, mientras que de origen terrestre pueden ser de bolsas de plástico, material de embalaje o desechos de la industria del plástico. Por otra parte, la fragmentación puede tener lugar antes de que los plásticos sean desechados al medio ambiente, como pueden ser las fibras sintéticas al lavar la ropa. [7]

Se estima que entre el 69 y el 81 % de los microplásticos que se encuentran en los océanos son microplásticos secundarios [8]. Por lo que es fundamental conocer el número de plásticos que se vierten al mar, ya que se degradarán a lo largo del tiempo en microplásticos. En el mundo se producen alrededor de 300 millones de toneladas de plásticos a lo largo del año y de ellos al menos el 2 % acaban en los océanos [8]. Además, un estudio reciente estimó que hay más de 5 billones de partículas de plástico flotando en el mar, que suponen un total de 270000 toneladas [9]. De estas emisiones anuales podemos hacer una división en tres partes: emisiones costeras que representan de 54300 a 145000 toneladas por año, emisiones terrestre de 500 a 20000 toneladas por año y emisión marina de 13700 a 1110000 toneladas por año [10]. La emisión terrestre suele ser producida por productos de limpieza personal como pasta de dientes, agentes de limpieza, productos de limpieza o fibras textiles. Estos productos acaban en los sistemas de alcantarillado que no los pueden filtrar y finalmente desembocan en el medio marino. Otras fuentes son pinturas y neumáticos. También es importante incluir el transporte atmosférico como otra fuente de contaminación microplástica.



La presencia de estos microplásticos se ha detectado sobre todo en los medios marinos: arena de playa, sedimentos, zooplankton, invertebrados y peces [11] aunque también en los terrestres. Un ejemplo concreto de esto fue un estudio realizado en vieiras en las que se demostró la presencia de microplásticos en el hepatopáncreas y en menor grado en la zona renal. [11]

Un grave problema que acarrearán los microplásticos es la contaminación de océanos, como se ha mencionado los más comunes son en general los polímeros termoplásticos.

Se estima que los humanos consumimos entre 74000 y 121000 partículas microplásticas al año debido a su ingesta o inhalación.

Como se ha mencionado, los microplásticos contienen aditivos que representan el 4% del peso de los microplásticos [10]. Estos aditivos están compuestos tanto de sustancias inorgánicas como orgánicas. La mitad de los aditivos son plastificantes, pero también hay alquilfenoles y bisfenol A.[10]

Cabe destacar que, aunque no se vertiesen más plásticos a los mares y océanos el problema de los microplásticos no se acabaría ya que los plásticos que se encuentran en los océanos continuarían degradándose y por tanto emitiendo numerosas partículas de tamaño microscópico.

### 2.3. Impacto ambiental

Los microplásticos se encuentran presentes en la mayoría de hábitats marinos por todo el planeta. Además debido a sus diferentes densidades (fig 2)[12], se distribuyen ocupando diferentes niveles de la columna de agua y de sedimentos bentónicos (aquellos que están localizados en las profundidades marinas y oceánicas).[13]

Plastic Class		Specific Gravity	Percentage production*	Products and typical origin
Low-density polyethylene	LDPE LLDPE	0.91–0.93	21%	Plastic bags, six-pack rings, bottles, netting, drinking straws
High-density polyethylene	HDPE	0.94	17%	Milk and juice jugs
Polypropylene	PP	0.85–0.83	24%	Rope, bottle caps, netting
Polystyrene	PS	1.05	6%	Plastic utensils, food containers
Foamed Polystyrene				Floats, bait boxes, foam cups
Nylon	PA		<3%	Netting and traps
Thermoplastic Polyester	PET	1.37	7%	Plastic beverage bottles
Poly(vinyl chloride)	PVC	1.38	19%	Plastic film, bottles, cups
Cellulose Acetate	CA			Cigarette filters

Figura 2: Tipo de microplástico, junto a su densidad, el porcentaje de producción y el origen del que provienen.

Los efectos que producen los microplásticos sobre la biota marina están todavía en desarrollo, produciéndose un gran avance en los últimos años.

Los principales modos en los que nos pueden afectar los microplásticos son cuatro[7]:

- Ser ingeridos.
- Transferirse a lo largo de la cadena trófica.

- Interacción en la incorporación de otros contaminantes.
- Proporcionar un nuevo hábitat en el medio marino.

Sin embargo, el impacto relativo de los microplásticos está muy relacionado con su tamaño: [7] [13] Los que se encuentran entre 1 y 5 mm afectan en su mayoría a la alimentación y digestión de ciertos organismos, mientras que los que tienen tamaños de micras ( $<20\mu\text{ m}$ ) son ingeridos por pequeños invertebrados y también excretados. Por otra parte, también hay que tener en cuenta los nanoplásticos que pueden llegar a permear en las membranas celulares de los organismos, alterando su estructura.

Afectan al medio marino, debido a que al flotar en el agua impiden una correcta fotosíntesis del fitoplancton. Además, contienen aditivos que causan severos daños al organismo al ser ingeridos. Al ir acumulándose en los sistemas digestivos en la fauna marina llega un punto que superan los límites de tolerancia, mueren y por tanto se reduce la biodiversidad. Cabe destacar que aún faltan de realizar numerosos estudios que se desarrollarán durante los siguientes años para saber exactamente el impacto que tienen en nuestro organismo.

### 2.3.1. Ingestión

La ingestión es la interacción más común entre los microplásticos y los organismos y son potencialmente ingeridos por un amplio rango de biota de ecosistemas pelágicos (zona media y superficie de los océanos) y bentónicos (zona profunda de los océanos). [7]

Hay algunos organismos planctónicos cuyo sistema de alimentación no es capaz de distinguir entre presas y microplásticos debido al color.[14] Incluso sin que tengan un color parecido a las presas ocurre esto y por tanto son ingeridos.

Además, un amplio espectro de organismos marinos, incluidos corales, invertebrados como moluscos y crustáceos, peces, aves, tortugas e incluso cetáceos, pueden ingerir microplásticos, o bien incorporarlos mediante la ingesta de presas. [13]. Esto acarrea problemas como trastornos en la alimentación y la digestión o limitar la ingesta de comida y por tanto, una menor disponibilidad de energía. Hay algunos casos que ni siquiera es necesario la ingestión ya que por ejemplo en el caso de los cangrejos, se pueden incorporar a través de las branquias. [7]

Finalmente, también hay que tener en cuenta los que se encuentran en las heces ya que, por ejemplo, en el caso de los *pellets* fecales del zooplancton sirve de alimento para otros organismos y además influye en el flujo vertical oceánico de materia orgánica.[7]

### 2.3.2. Transferencia a lo largo de la cadena trófica

La incorporación de microplásticos a niveles superiores de la cadena trófica se suele dar debido a la ingestión de organismos de niveles inferiores que están contaminados. [15] Este proceso se puede observar en la figura 3 [7].

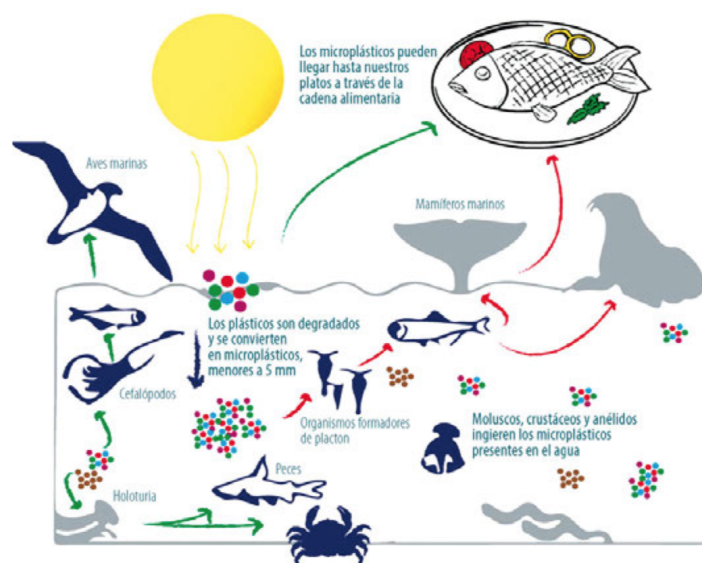


Figura 3: Ruta de los microplásticos en la cadena trófica.

## 2.4. Toxicidad de los microplásticos ingeridos

Los animales filtradores o suspensívoros (animales que se basan su alimentación en la filtración sistemática y masiva de agua) [16], que van desde los nanozooplanc- tons hasta las ballenas Barbadas, interactúan con ellos diariamente sin ningún efecto aparente. Como no hay vías enzimáticas disponibles para descomponer los polímeros sintéticos en ninguno de estos organismos, la ingestión de microplásticos tampoco se digiere ni se absorbe y, por lo tanto, debe ser bio-inerte. [12]

El problema, sin embargo, está en la ingestión de los microplásticos por la microbiota (es el conjunto de microorganismos que se localizan de manera normal en distintos sitios de los cuerpos de los seres vivos pluricelulares, tales como el cuerpo humano) [17]. La microbiota es capaz de liberar los COPs (compuestos orgánicos persistentes, que poseen propiedades de persistencia en el ambiente, bioacumulación, alta toxicidad y capacidad de transportarse a largas distancias desde la fuente emisora), que han incorporado del agua de mar, a los microplásticos.

La toxicidad de los microplásticos puede provenir de diferentes fuentes [12] [7]:

- Los monómeros residuales de la fabricación presentes en el plástico o los aditivos tóxicos utilizados en la composición del plástico pueden filtrarse/salirse del plástico ingerido como los ftalatos que los hacen más maleables, el Bisfenol A, los retardantes de llama, los antimicrobianos, y aquellos que evitan los daños oxidativos.
- Toxicidad presente en algún compuesto intermedio producido por la degradación parcial de los plásticos
- Los COPs presentes en el agua de mar son lentamente absorbidos por los microplásticos.

- Metales pesados y contaminantes orgánicos hidrófobos (COHs) que se absorben en ellos, como cobre, zinc, plomo, bifenilos policlorados (PCBs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

Se ha comprobado que los aditivos, metales pesados y COHs se concentran en polímeros de plástico como PVC, polietileno o poliestireno, y se han encontrado partículas en el océano que contienen cantidades considerables de estos compuestos químicos, siendo por tanto una fuente tóxica potencial para el medioambiente y la biota.[7]

## 2.5. Degradación ambiental

La degradación es un cambio químico que reduce drásticamente el peso molecular promedio del polímero.[18] Según el agente que cause esta degradación existen cinco tipos:

- Biodegradación: acción de organismos vivos normalmente microbios.
- Foto-degradación: acción de la luz.
- Degradación termo-oxidativa: descomposición oxidativa lenta a temperaturas moderadas.
- Degradación termal: acción de las altas temperaturas.
- Hidrólisis: reacción con el agua.

Al producirse cualquier tipo de degradación y debido a que la integridad mecánica de los plásticos depende de su alto peso molecular este se ve inevitablemente debilitado. Los plásticos ampliamente degradados se vuelven muy frágiles y se convierten fácilmente en polvo cuando se van a tratar.

Para los microplásticos más comunes como el polietileno o el polipropileno el primer proceso que sufren suele ser la radiación ultravioleta proveniente del Sol, que provoca el inicio de la degradación foto-oxidativa. Tras este primer proceso de degradación esta puede continuar sin necesidad de exposición a los rayos ultravioleta. La reacción puede seguir siempre y cuando haya oxígeno disponible. Como ya se ha comentado, durante este proceso de degradación el peso molecular del polímero disminuye.

Los otros procesos mencionados son generalmente mucho más lentos que la degradación por exposición al Sol. Por ejemplo, la hidrólisis es un proceso de biodegradación que sufren los plásticos en el medio marino, pero de varios órdenes de magnitud más lento que la foto-oxidación.

Es importante destacar que la degradación producida por la radiación solar UV no es la misma si el plástico está expuesto al aire o sobre la arena que cuando se encuentra en el agua flotando, ya que cuando está flotando la degradación se retrasa severamente. Esto es debido a la menor concentración de oxígeno y a la menor temperatura del agua con respecto al aire.

## 2.6. Origen

Existen principalmente dos fuentes de origen de los microplásticos en el agua de mar [12]:

- Introducción directa por escorrentía.
- Descomposición por meteorización de los desechos de macroplásticos.

Los microplásticos primarios, especialmente los de productos de consumo son introducidos directamente por escorrentía al mar debido a que no se puede filtrar. Sin embargo, el mecanismo más probable para la generación de microplásticos es la degradación in situ de macroplásticos y fragmentos más grandes de basura plástica.

Como se ha mencionado anteriormente, la degradación no es igual dependiendo de la zona en la que esté situada el plástico (agua superficial, agua profunda o playa). Los que se encuentran en las playas, están sometidos a unas temperaturas muy altas. Además, cuando los plásticos están pigmentados de color oscuro la acumulación de calor debido a la absorción de infrarrojos solares puede elevar aún más su temperatura. Esta degradación oxidativa provocada por la luz hace que se forme una capa débil con microgrietas, que se fractura fácilmente y se forman los microplásticos.

Esta degradación mencionada no suele ocurrir en los plásticos que se encuentran flotando en el mar y aún menos con los que se encuentran en las profundidades. Esto se debe principalmente a que la temperatura que pueden alcanzar en el mar es mucho menor que la que puede darse en la arena. Los que se encuentran en las profundidades apenas reciben radiación ultravioleta por parte del Sol y existe una menor concentración de oxígeno con respecto a la del aire.

Por tanto, existe una mayor probabilidad de que los microplásticos se generen en las playas.

## 2.7. Fuentes

Tras tratar el origen de los microplásticos en el agua de mar, se debe también analizar de dónde provienen estos microplásticos, pero es difícil conocer todas las fuentes de origen y su destino final.

Un estudio realizado por EUNOMIA [19] concluye que más del 80 % de los plásticos que llegan a los océanos proviene de fuentes terrestres. En el mismo trabajo se afirma que el 94 % del plástico que entra en los océanos termina en el fondo del mar, donde se estima que existen  $70 \text{ kg/km}^2$  en el fondo marino, apenas el 1 % de los plásticos se encuentran flotando o cerca de la superficie del océano, con una concentración media total inferior a  $1 \text{ kg/km}^2$ . Esta distribución se puede observar en la figura 4.

La cantidad media estimada presente en las playas es mucho mayor,  $2.000 \text{ kg/km}^2$ , produciéndose bien por vertido intencionado, o bien por el “flujo” existente entre la basura de las playas y el mar.

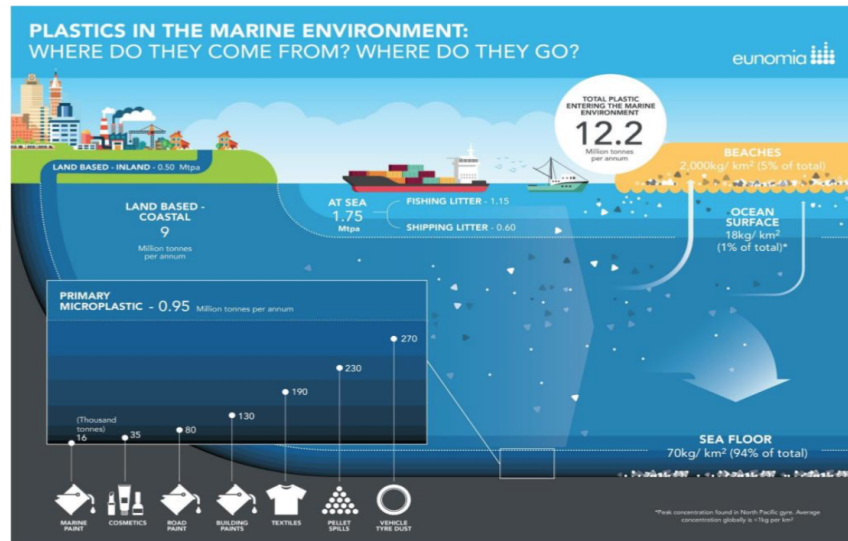


Figura 4: Ciclo de entrada y distribución de plásticos en el medio marino [19]

Las principales fuentes de origen son[19]:

- La fragmentación de materiales de mayor tamaño por agentes externos tales como el poder oxidante de la atmósfera, radiaciones ultravioletas, o la fuerza mecánica ejercida por la acción de las olas.
- Pérdidas en la cadena de producción y transformación de granza (Trozo o partícula de un material (plástico, metal, arcilla) con una medida de entre 15 y 25 mm resultado de un proceso de molienda o extrusión).
- Procedentes de la composición de productos tales como cosméticos, pinturas plásticas, productos de limpieza, etc. denominadas microperlas.
- Degradación de neumáticos y campos deportivos artificiales.

También existe contaminación debido a los textiles y ropa sintética. La abrasión durante el lavado, así como la exposición a productos químicos y detergentes, provocan la descomposición de las fibras sintéticas en microfibras más pequeñas [1].

Algunas otras fuentes de microplásticos que a menudo se mencionan en la literatura son recubrimientos y pinturas [20] [21] y la contaminación proveniente de la abrasión de la pesca recreativa y los buques marinos [22]. También en el medio marino, los equipos de pesca abandonados, perdidos y descartados se consideran una fuente relevante de desechos plásticos.[1]. Finalmente, las plantas de tratamiento de aguas residuales a veces se consideran una fuente o vía de entrada de microplásticos para aguas dulces. [23]

## 2.8. Impacto en la salud humana

Los principales mecanismos de ingestión en humanos son por fuentes marinas o de agua dulce y dietética, pero también existe una ingestión por deposición atmosférica (68415 microplásticos/persona/año) [1]

Se han reportado microplásticos en aire de zonas exteriores e interiores. La exposición por inhalación está dictada por el diámetro aerodinámico (depósito de diámetro aerodinámico  $<10\text{ }\mu\text{m}$  en la vía aérea). En el intestino, la absorción de partículas ( $<10\text{ }\mu\text{m}$ ) puede ocurrir a través de endocitosis y fagocitosis [1]

Un ejemplo de que la inhalación es un riesgo para la salud son los trabajadores expuestos al polvo de fibra de nylon de tamaño respirable que presentan una enfermedad pulmonar intersticial [1]. Además los aditivos, tintes y pigmentos a menudo se incorporan en productos plásticos, muchos de los cuales tienen efectos adicionales para la salud humana, incluida la toxicidad reproductiva, carcinogenicidad y mutagenicidad [1]. La evidencia sobre microplásticos en el aire es escasa. Sin embargo, se ha informado un predominio de diámetros de fibra microplástica en el aire entre 7 y 15  $\mu\text{m}$  [24]. Por lo tanto, la entrada a la vía aérea es plausible, pero aún no se ha medido.

Existen varios problemas que acarrearán los microplásticos: pueden ser absorbidos por los pulmones o el intestino, pueden provocar inflamación de los tejidos, infecciones, etc.

Con una base de evidencia escasa para exposiciones a microplásticos en la dieta y en el aire, especialmente en relación con la fracción de tamaño inhalable, no está claro cuál es la ingesta diaria de microplásticos en humanos, sin embargo, este conocimiento es esencial para estimar los efectos sobre la salud.

No obstante, los estudios científicos existentes en la actualidad no son suficientes para concluir que pudieran existir efectos negativos sobre la salud humana.

## 2.9. Riesgos

Aún existe mucha controversia sobre el riesgo potencial que tienen los microplásticos en el medio ambiente y en el cuerpo humano. Hay pocos conocimientos y con bastante incertidumbre.

En general, se estima que las concentraciones que podrían ser dañinas en el medio acuático no han sido alcanzadas aún pero podrían suponer un riesgo en los próximos años debido a su incremento en los últimos años, pero existen grandes limitaciones ya que en su mayoría se hacen estudios sobre los microplásticos más grandes, pero se omiten los más pequeños.

La peligrosidad de estas partículas en el medio marino viene dada tanto por el tipo de exposición, como por sus propiedades físicas y químicas tales como el tamaño de partícula, la toxicidad intrínseca del polímero y la capacidad que tienen estos plásticos para que otros contaminantes queden absorbidos en su superficie entre otras características. [1]

Por otra parte, la exposición externa es otro factor a tener en cuenta, que depende de la concentración, el tamaño y el organismo el cual se exponga, pero el peligro derivado de la exposición atmosférica es mucho menor que la ingestión.



También hay que tener en cuenta los aditivos presentes en los microplásticos, que hacen que los microplásticos se puedan considerar como contaminantes.

## 2.10. Conclusiones

Las principales conclusiones del artículo de Sapea sobre el impacto de los microplásticos establece que [1] :

- Los microplásticos están presentes en prácticamente todos los medios ambientales.
- Existe cierto conocimiento de la cantidad de microplásticos en la superficie del océano y algo menos en el agua dulce, pero se desconoce en los medios de aire y suelo y sobre las concentraciones debajo de la superficie oceánica.
- Existe la necesidad de mejorar los métodos de medición de microplásticos, estandarizarlos y armonizarlos internacionalmente, para obtener un acuerdo sobre ellos internacionalmente, de modo que puedan aplicarse de manera rutinaria comparable en un contexto regulatorio.
- Existe la necesidad de desarrollar métodos adecuados de evaluación de riesgos de los microplásticos, además estudiar también otros que involucren interacciones con otros estresores (químicos, cambio climático, etc.) para estandarizarlos y poder aplicar medidas de manera rutinaria.
- Existe un número limitado de modelos teóricos prometedores que simulan el destino y el transporte de microplásticos en compartimentos ambientales.
- Es necesario conocer la abundancia de microplásticos en la dieta humana, el agua y el aire para poder evaluar realmente los riesgos en la salud humana.
- Es necesario comprender los posibles modos de toxicidad para diferentes tamaños, formas y tipos de microplásticos en modelos humanos.
- Es necesario tomar medidas para reducir, prevenir y mitigar la contaminación debido a que no se conoce su riesgo potencial.



### 3. Metodología

Para la correcta identificación del tipo de microplástico existen diferentes técnicas como espectroscopía vibracional, la densitometría, métodos basados en calorimetría diferencial de barrido (DSC), cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y la técnica de imagen hiperespectral. En este proyecto se centrará en un análisis mediante espectroscopía ya que presenta numerosas ventajas frente a otros tipos de análisis ya que no destruye las muestras, requiere poca cantidad de muestra, ofrece una mejor detección y no es dañina para el medio ambiente.

Dentro de la espectroscopía hay dos técnicas que son las que mejores resultados aportan a la hora de identificar los microplásticos. Estas son la espectroscopía Raman y la espectroscopía de FTIR.

La espectroscopía Raman presenta numerosas ventajas frente a la espectroscopía FTIR (espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier), debido a que tiene una mejor resolución espacial, ya que es capaz de identificar hasta  $1\ \mu\text{m}$  mientras que FTIR está entre  $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ ; cobertura espectral más amplia; mayor sensibilidad a grupos funcionales no polares; menor interferencia de agua y bandas espectrales más estrechas. Sin embargo, tiene algunos inconvenientes tales como la propensión a la interferencia de fluorescencia, tiene un ratio señal/ruido bastante bajo y puede causar el calentamiento de la muestra debido al uso del láser, que provoca una emisión de fondo y un desgaste del polímero. [25]

Hay que destacar que el mejor aspecto de la espectroscopía Raman es su alta resolución. Esto ayuda a identificar microplásticos de tamaño muy pequeño ( $<20\ \mu\text{m}$ ) que son indetectables para las técnicas infrarrojas. Debido a los estresores ambientales los microplásticos sufren continuas degradaciones por lo que lo esperado es que haya un gran incremento de partículas de pequeño tamaño.

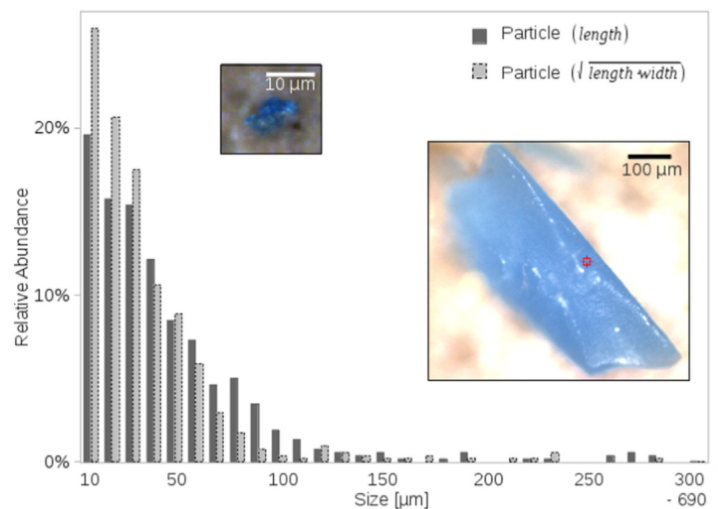


Figura 5: Distribución del tamaño de las partículas recogidas en el océano Atlántico [25].

En el estudio de 2015 en el océano Atlántico presentado en la figura 5 se puede

observar como los microplásticos pequeños ( $<400 \mu\text{ m}$ ) identificados con Raman el 64 % eran menores de  $40 \mu\text{m}$  y que su distribución en el rango de 10-100 m crecía con una ley de potencia de factor 1.96.

La debilidad de la señal es debida a que tan solo 1 de cada  $10^8$  fotones que bombardean la muestra se traducen a la señal Raman. Por otra parte, la fluorescencia hace que pueda llegar a enmascararse las bandas Raman. Al tener una señal débil, se necesita un mayor tiempo de integración que puede derivar en una degradación de la muestra inducida por el láser.

### 3.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información estructural y química de casi cualquier compuesto orgánico o inorgánico pudiendo así ser identificado. Este análisis se basa en la medición de la luz dispersada por un material al incidir con un haz de luz monocromático. Una pequeña parte experimenta cambios en la frecuencia de la luz dispersada respecto a la incidente, que permite la identificación del material y es independiente del haz incidente. Esta técnica permite el estudio de las vibraciones moleculares.

#### 3.1.1. Efecto Raman

El efecto o dispersión Raman fue descubierto por el científico indio Sir C.V. Raman en 1928, que observó dicho efecto en la luz solar. Este descubrimiento le llevó a obtener el premio Nobel de Física en 1930. Para su descubrimiento realizó un experimento de dispersión de la luz en agua y alcoholes purificados, en la que se dio cuenta de que un rayo de luz solar cambiaba de color al pasar a través de un líquido. Al no poder eliminarlo, lo caracterizó como un tipo de radiación secundaria que era característico de la sustancia. Este efecto de dispersión ocurre al incidir con un haz de luz incide sobre un átomo o molécula de un material. La mayor parte de los fotones se dispersa elásticamente, es decir, tienen la misma frecuencia que la luz incidente pero una pequeña fracción (1 de cada  $10^7$  fotones) presenta un cambio de frecuencia, ya sea mayor o menor debido a la interacción de la luz con la materia. La luz dispersada que tiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh mientras que la luz dispersada que presenta un cambio en la frecuencia y aporta información sobre la composición molecular de la muestra es la dispersión Raman.

Las frecuencias que presentan un cambio respecto a la frecuencia incidente se denominan frecuencias Raman,  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$  y son independientes a la radiación incidente. En la figura 6 se pueden ver los procesos mencionados de dispersión Rayleigh y Raman.

Este proceso se basa en que al incidir un haz de luz con fotones con una energía determinada, que es mucho mayor que la diferencia de energías entre dos niveles vibracionales (líneas horizontales de la figura 6), estos atraviesan en su mayoría la molécula mientras que una pequeña fracción son dispersados. Esta dispersión es debida a que el fotón incidente hace que la molécula vaya momentáneamente a un nivel de energía vibracional superior no permitido, para volver a uno de los niveles

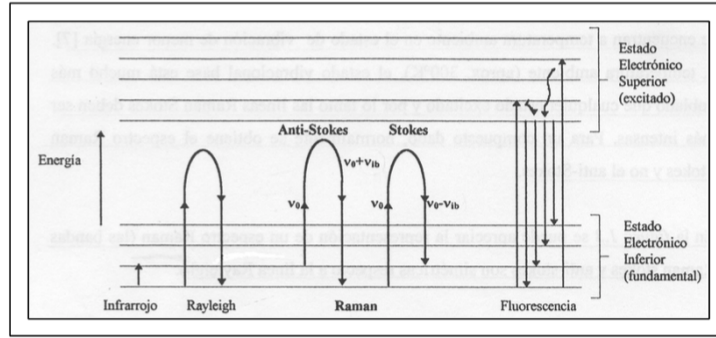


Figura 6: Representación del diagrama energético para distintos estados vibracionales representados por líneas horizontales para distintas transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. [26]

permitidos emite un fotón cuya frecuencia dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Los fotones incidentes pueden experimentar los siguientes efectos [26][27]:

- Colisiones elásticas con los átomos, es decir el fotón es dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente. Por lo tanto la molécula vuelve al nivel de energía original y se denomina dispersión Rayleigh.
- Colisiones inelásticas con los átomos, en las cuales el fotón es dispersado a una frecuencia distinta de la incidente y existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón. Hay dos casos posibles:
  - Se produce una transferencia de energía del fotón incidente a la molécula. Por tanto, el fotón dispersado, tiene una frecuencia menor a la incidente. La molécula, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$  y se produce la dispersión Raman Stokes;
  - Se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón incidente y por tanto, el fotón dispersado tiene una mayor frecuencia a la incidente. Esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

En la figura 7 se detalla una representación de estos procesos.

Por lo tanto, cada material tendrá un número de valores  $\nu_r$  característicos de su estructura atómica y de los enlaces que la forman y que será independiente de la frecuencia del haz incidente.

En el espectro Raman se representa la intensidad de luz dispersada(eje y) en función del número de onda normalizado  $\nu$  al que se produce la dispersión (eje x).

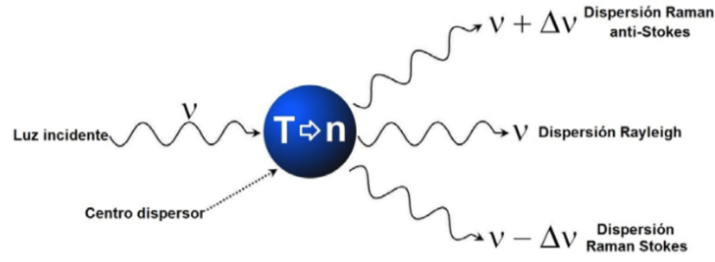


Figura 7: Representación esquemática de los tres tipos de dispersión [27].

El número de onda es una magnitud proporcional a la energía y su unidad habitual es  $\text{cm}^{-1}$

$$\nu = (\nu - \nu_0)/c = 1/\lambda$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia Raman y  $\nu_0$  la frecuencia de excitación del láser.

Como se ha mencionado ya, el desplazamiento que se produce en las frecuencias Raman es independiente del haz incidente. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 8. Debido a que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente  $\nu_0$  es independiente de esta última, se suele representar en el eje de abscisas el desplazamiento producido situando el centro de la banda Rayleigh como origen de dicho eje.

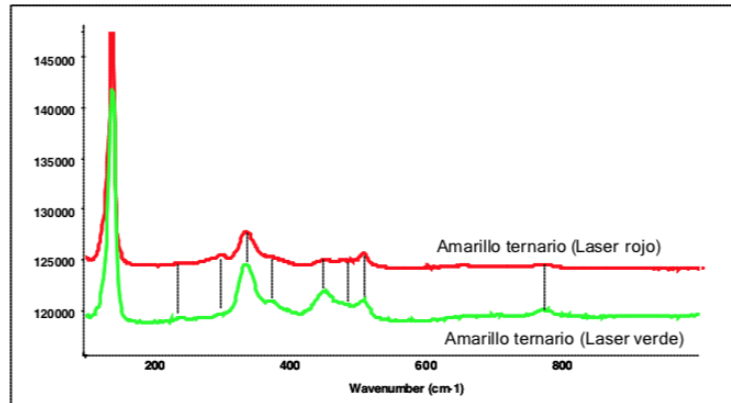


Figura 8: Representación de los espectros del amarillo ternario obtenidos con láser rojo y láser verde en los que se ve que los picos Raman aparecen en las mismas posiciones frecuenciales [26].

La explicación de que habitualmente se mida el espectro Raman Stokes es debido a que según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman el 99 % de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía y por tanto la probabilidad de que se dé el fenómeno de Raman Stokes es mucho mayor que el Raman anti-Stokes. La intensidad en el efecto Raman anti-Stokes es del orden de 100 veces menor, por lo que es mucho más sencillo analizar el espectro Raman Stokes.

### 3.2. Dispositivo experimental

El objetivo de este trabajo era la realización de medidas experimentales para la obtención de los espectros Raman. Debido a la imposibilidad de medir, se van a comentar las características generales de un espectrómetro Raman y los dos espectrómetros que se barajaban para realizar las medidas, uno de ellos con láser pulsado y otro continuo (uno de ellos estaba siendo montado y por tanto no se conocía con certeza cual se iba a utilizar).

Las características generales que tiene un espectrómetro son:

- Fuente de luz monocromática (láser).
- Lentes (tanto para enfocar la luz en la muestra como para recoger la luz dispersada).
- Filtros (para eliminar la luz del láser y que se recoja sólo la luz Raman).
- Un medio para dividir la luz en sus colores constituyentes (normalmente una rejilla de difracción o un prisma).
- Un detector con gran sensibilidad (para detectar luz débil).
- Un dispositivo, como un ordenador, para controlar todo el sistema, mostrar el espectro y permitir analizar esta información.

Hay que tener en cuenta que estas características son generales y es posible que las características de otros espectrómetros sean diferentes.

Uno de los montajes es del tipo Raman pulsado, incluyendo un espectrómetro *Czerny-Turner* con detector CCD intensificado, un láser pulsado Nd:YAG con doblador de frecuencia, que genera pulsos de 532 nm y 16 ns de duración, energía de hasta 200mJ por pulso y 10 pulsos por segundo. La luz está focalizada en la muestra con una lente de focal 75mm. La luz Raman se recoge con un sistema de lentes y una fibra óptica de 200um de diámetro, después de pasar por un filtro de rechazo de banda centrado en 532nm.

El otro montaje es un *Raman-Bundle-532*, que cuenta con un láser de 532 nm, un espectrómetro *Quepro-Raman-532* y un sensor *RIP-RBP-532-FC-SMA*.

Como uno de los dispositivos experimentales contaba con láser pulsado se va a comentar brevemente sus características.

Como se ha mencionado anteriormente, la interferencia de fluorescencia es un gran problema a la hora de realizar la espectroscopía Raman. La fluorescencia produce un enmascaramiento de las bandas Raman y dificulta la identificación del material.

Existen varias soluciones a este problema, una de ellas es la utilización de un láser pulsado. Al usar este láser se mejora la calidad del espectro obtenido ya que el tiempo necesario para que se dé el efecto Raman es del orden de entre  $10^{-11}$  y  $10^{-13}$

segundos y el de la fluorescencia es entre  $10^{-9}$  y  $10^{-7}$  segundos. Combinando un láser pulsado con un CCD intensificado de tipo “gated” (con un tiempo de captura muy pequeño igual al de emisión del láser) se conseguiría un espectro sin el efecto de fluorescencia.

### 3.3. Espectros teóricos

Los diferentes plásticos que se van a simular son el polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), Nylon poliamida (Ny), acetato de celulosa (CA), teflón (PTFE) y poliximetileno (POM).

El polipropileno es un polímero termoplástico, que se obtiene de la polimerización del propileno. Pertenece al grupo de las poliolefinas, su densidad es aproximadamente  $0.86 \text{ g/cm}^3$ , su fórmula molecular es  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ . Los principales compuestos de PP que acaban en el mar son cuerdas, chapas y mallas.

El tereftalato de polietileno es un polímero, que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftalático y el etilenglicol. Pertenece al grupo de los poliésteres. Su densidad es aproximadamente  $1.37 \text{ g/cm}^3$ , su fórmula molecular es  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$ . Los principales compuestos de PET que acaban en el mar son botellas de plástico para bebidas.

El polietileno es el polímero más simple, que se obtiene mediante una polimerización del etileno. Pertenece al grupo de las poliolefinas. Los principales tipos son el de alta densidad y el de baja densidad. Para producirlo existen diferentes tipos de polimerización que cada uno da lugar a un tipo diferente de polietileno. Su densidad oscila entre  $0.91$  y  $0.94 \text{ g/cm}^3$ . Su fórmula molecular es  $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ . Los principales compuestos de PE que acaban en el mar son las bolsas de plástico, botellas, zumos de frutas, leche, anillos de sujeción para seis latas, etc.

El poliestireno es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del estireno monómero. Existen cuatro tipos principales: PS cristal, poliestireno de alto impacto, expandido y extruido. Su fórmula molecular es  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ , su densidad es  $1.05 \text{ g/cm}^3$ . Los principales compuestos de PS que acaban en el mar son los utensilios plásticos y los recipientes.

El policloruro de vinilo es un polímero producto de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo y se obtiene de dos materias primas: el cloruro de sodio y el petróleo o gas natural. Es inodoro, insípido e inodoro, es ligero y no inflamable, no se degrada, ni se disuelve en agua y además es reciclable. Se puede producir mediante cuatro procesos diferentes: suspensión, emulsión, masa y solución. Su fórmula molecular es  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$  y su densidad es  $1.37 \text{ g/cm}^3$ . Los principales compuestos de PVC que acaban en el mar son films de plástico, botellas y tazas.

La poliamida nylon es un polímero sintético que pertenece al grupo de las poliamidas y contiene enlaces tipo amida. El tipo más común de nylon y que se va a analizar en este proyecto es el nylon 6. Es una fibra textil elástica y resistente.

Su fórmula molecular es  $(C_6H_{11}NO)_n$ . Su densidad es  $1.084 \text{ g/cm}^3$ . Los principales compuestos de nylon que acaban en el mar son las redes de pescar o las cuerdas.

El acetato de celulosa es un polímero de origen natural, hecha de celulosa derivada del algodón. Su fórmula molecular es  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Su densidad oscila entre  $1,27$  y  $1,34 \text{ g/cm}^3$ . Llega al océano a través de los filtros de los cigarrillos.

El politetrafluoroetileno o teflón es un polímero similar al polietileno, ya que los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos de flúor. La fórmula química es  $(C_2F_4)$ . Su principal característica es que es casi inerte, y no reacciona con otras sustancias químicas salvo en ocasiones excepcionales. Suele llegar al océano a través de mangueras o pinturas.

El polioximetileno es un termoplástico técnico utilizado en componentes de precisión que requieren una elevada rigidez, baja fricción y excelente estabilidad dimensional. Su fórmula química es  $CH_2O$ , y su densidad es  $1.41 \text{ g/cm}^3$ . Se fabrica en forma de homopolímero y copolímero

A continuación, se mostrarán los espectros obtenidos mediante PublicSpectra y Spectrabase. Los espectros en naranja han sido obtenidos mediante Spectrabase y los espectros en azul mediante PublicSpectra. Si se han obtenido mediante otra página se anota en pie de figura.

### Polipropileno

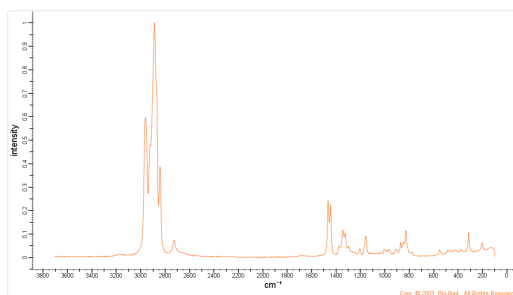


Figura 9: Espectro Raman del polipropileno.

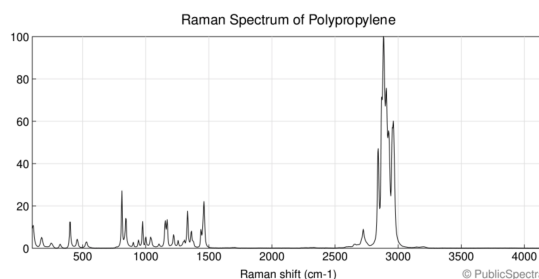


Figura 10: Espectro Raman del polipropileno obtenido mediante PublicSpectra.

#### Tereftalato de polietileno

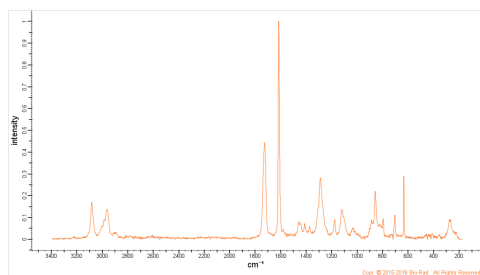


Figura 11: *Espectro Raman del tereftalato de polietileno.*

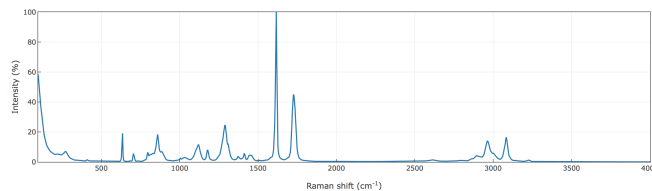


Figura 12: *Espectro Raman del tereftalato de polietileno.*

#### Polietileno

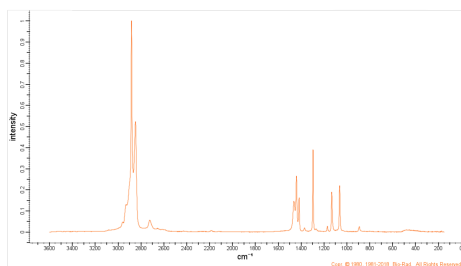


Figura 13: *Espectro Raman del polietileno.*

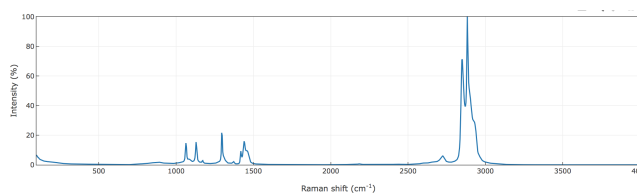


Figura 14: *Espectro Raman del polietileno.*

#### Poliestireno

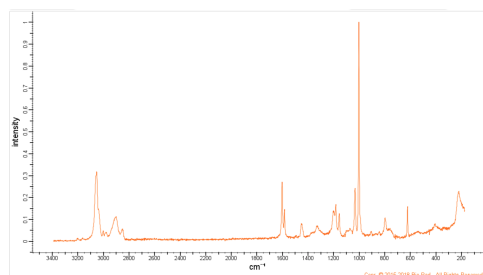


Figura 15: *Espectro Raman del poliestireno.*

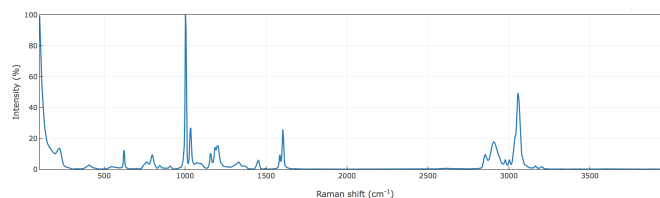


Figura 16: *Espectro Raman del poliestireno.*



#### Policloruro de vinilo

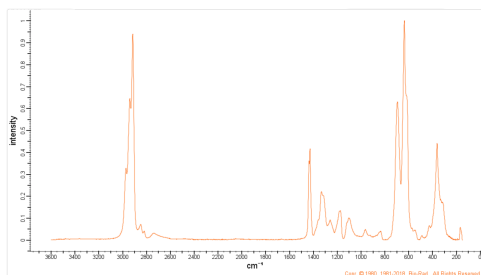


Figura 17: *Espectro Raman del policloruro de vinilo.*

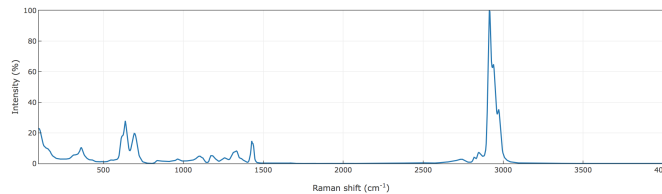


Figura 18: *Espectro Raman del policloruro de vinilo.*

#### Nylon poliamida

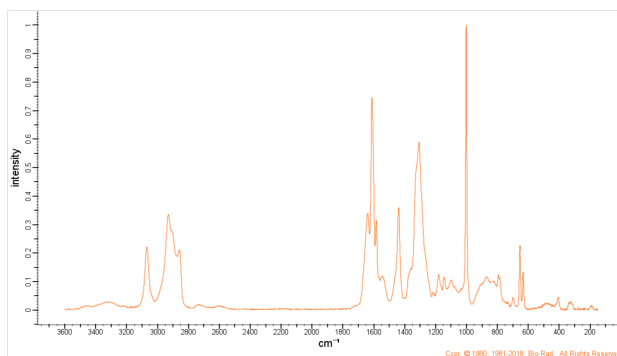


Figura 19: *Espectro Raman del nylon poliamida.*

#### Teflón

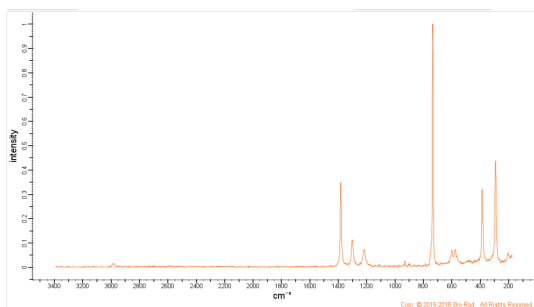


Figura 20: *Espectro Raman del teflón.*

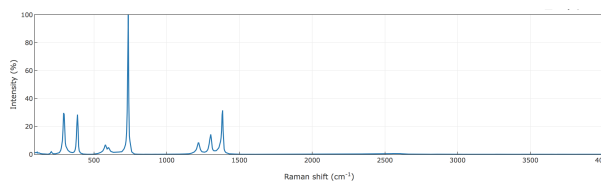


Figura 21: *Espectro Raman del teflón.*

#### Poliester

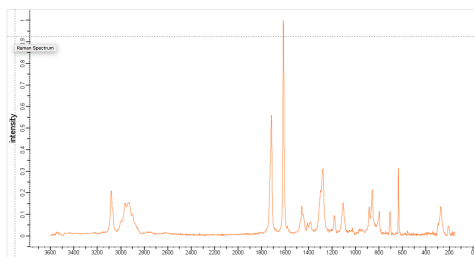


Figura 22: *Espectro Raman del poliester.*

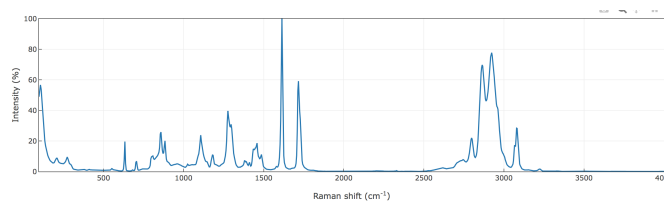


Figura 23: *Espectro Raman del poliester.*

#### Polioximetileno

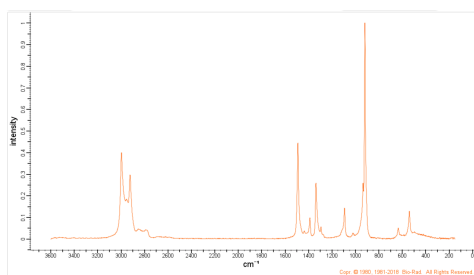


Figura 24: *Espectro Raman del polioximetileno.*

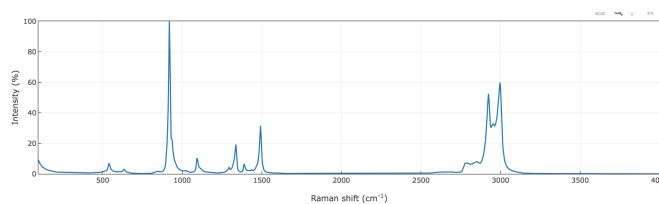


Figura 25: *Espectro Raman del polioximetileno.*

#### Acetato de celulosa

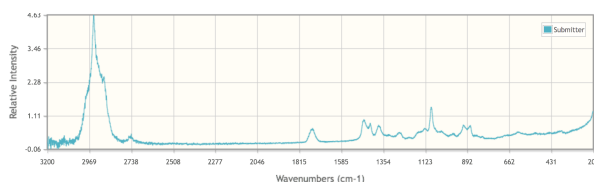


Figura 26: *Espectro Raman del acetato de celulosa obtenido de la web Iruq.*

## 4. Medidas experimentales y síntesis de espectros

El objetivo de este trabajo era la realización de medidas experimentales mediante un espectrómetro Raman. Debido a que no ha sido posible realizar estas medidas se han simulado los espectros Raman de la manera más realista posible mediante Matlab.

Para simular los espectros de la manera más realista posible no solo hay que simular los espectros, también es importante tener en cuenta las fuentes de ruido. Realizando medidas mediante espectroscopía Raman existen fuentes de ruido que son muy difíciles de evitar y que por lo general aparecen en los espectros medidos. La fuente de ruido más importante es la fluorescencia [28] y también existen otras fuentes como el ruido de disparo ("shot noise") [29] [30] y, por tanto, hay que reflejar estos problemas en los espectros simulados.

### 4.1. Fuentes de ruido

Como se ha comentado en la metodología la fluorescencia es debida a la absorción de la radiación láser por parte de la muestra y que posteriormente se reemite. Si esto ocurre, los espectros Raman pueden ocultarse con una banda de fluorescencia amplia y fuerte [31], denominada *baseline*. Esta *baseline* o línea de fondo si es de gran intensidad provoca un enmascaramiento de los picos Raman. En este estudio se ha modelado esta *baseline* con una función lorentziana de anchura  $4000\text{ cm}^{-1}$  cuyo centro se encuentra a  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Por otra parte, el ruido de disparo, es inherente a todas las señales electromagnética registradas y es el resultado de una irradiancia incoherente en un píxel durante períodos de tiempo fijos consecutivos [30]. Provoca una distorsión del espectro y puede complicar la detección de los picos. Se hace más evidente con señales más bajas. Tiene una distribución poissoniana, pero para su simulación se ha utilizado una distribución gaussiana ya que son similares y no provocará un cambio significativo. El parámetro utilizado para el ruido ha sido la varianza. Esto es debido a que aunque el ruido gaussiano tiene dos parámetros: media y varianza, el ruido real tiene una media nula, debido a que sufre fluctuaciones con media nula. El ruido de oscuridad en la detección sí que tiene media no nula pero su efecto es descartado en los espectros experimentales mediante la resta del "ruido aditivo".

### 4.2. Simulación

Para la identificación y simulación de los espectros se ha utilizado el programa Matlab.

Como se acaba de comentar, se ha intentado realizar una simulación de la manera más realista posible. Es por ello que para la simulación de los espectros se han utilizado picos lorentzianos (siguiendo el ejemplo de otros ejemplos de simulación de espectros Raman)[32][33] [34], a los que se les ha establecido una altura, una intensidad y una anchura. El procedimiento general que se ha seguido para la simulación ha sido la creación de los espectros de los microplásticos y el agua de mar.

A continuación, se han juntado en un mismo espectro cada microplásticos junto a agua de mar. Finalmente, se ha añadido la fluorescencia, el ruido de disparo y la eficiencia espectral.

Para la simulación del espectro del agua de mar y de los nueve diferentes microplásticos se han comparado los espectros obtenidos con los espectros teóricos obtenidos mediante PublicSpectra y Spectrabase para asegurar una alta correlación entre los espectros y así obtener espectros lo más realista posibles.

Como ejemplo se muestra un parte del trabajo de simulación mediante Matlab:

```
laserlambda = 532; % nm, es la lambda de la posición 1 del vector de número de ondas (se supone solo el lado STOKES)
numnumondas = 1024; % numero de posiciones en la matriz del espectro
first_numonda = 0;
last_numonda = 4000; %cm-1
numonda = first_numonda:(last_numonda-first_numonda)/numnumondas:last_numonda; % se generan los valores concretos de número de ondas
numonda = numonda(1:numnumondas); % with the above calc it could give one more
lambda = lambda2numonda(laserlambda,numonda); % vector en términos de longitud de onda [nm]
espectro = zeros(1,numnumondas); % espectro de momento vacío
max_valor = 65535; % el digitalizador del espectrómetro (16bits) está recortado a este valor
% el ruido del espectrómetro está ya en las unidades del digitalizador del espectrómetro
ruido_average = 1500; % ruido de oscuridad acumulado en el detector del espectrómetro
ruido_amplitud = 50; % amplitud del ruido (modelado como gaussiano)
ruido = ruido_average + randn(1,numnumondas)*ruido_amplitud; % genera la matriz de ruido

Hay que sintetizar una función de eficiencia espectral (transmitancia del sistema en función de la longitud de onda) que incluya el filtro de rechazo de banda

eficiencia = ones(1,numnumondas); % por defecto es 1
% el filtro de rechazo de banda nuestro es un notch 86125 de edmund optics, tiene 006 y 17nm FWHM
eficiencia = eficiencia - lorentzian(numonda,lambda2numonda(laserlambda,0),lambda2numonda(laserlambda,17));

También puede haber fluorescencia, eso es muy dependiente del material y de momento no tenemos claro cómo será para agua+plástico, además, si usamos el
sistema pulsado, en teoría se quita. Lo que está claro es que será una emisión muy ancha con ruido adicional a una lambda mayor que la de excitación.

fluorescencia = zeros(1,numnumondas);
fluorescencia = fluorescencia + lorentzian(numonda,1500,4000) + 1/20*randn(1,numnumondas); % ruido gaussiano, en teoría tiene distribución
```

Figura 27: Código de Matlab con los que se crea la matriz del espectro, el número de ondas, la fluorescencia, el ruido y la eficiencia espectral

```
%Espectro del tereftalato de polietileno
pet = zeros(1,numnumondas);
pet = pet + 1.00*lorentzian(numonda,1617,20);
pet = pet + 0.43*lorentzian(numonda,1726,50);
pet = pet + 0.22*lorentzian(numonda,1280,60);
pet = pet + 0.20*lorentzian(numonda,630,10);
pet = pet + 0.17*lorentzian(numonda,863,40) + 0.03*lorentzian(numonda,800,5);
pet = pet + 0.15*lorentzian(numonda,2960,60);
pet = pet + 0.17*lorentzian(numonda,3083,30);
pet = pet + 0.10*lorentzian(numonda,1120,40);
pet = pet + 0.07*lorentzian(numonda,1179,10);
pet = pet + 0.03*lorentzian(numonda,708,5);
pet = pet + 0.02*lorentzian(numonda,220,70);

%Espectro con agua y fluorescencia
espectro = 1.00.*agua + 1.*pet+ 0.40*fluorescencia ;
espectro = espectro .* eficiencia;
espectro = espectro ./ max(espectro); % se normaliza a uno
espectro = espectro .* max_valor .* 0.9 + ruido; % ajustamos al 90% de la escala del instrumento y le sumamos el ruido
```

Figura 28: Código de Matlab para la creación del espectro del tereftalato de polietileno y el espectro final con agua y fluorescencia

### 4.3. Fityk

Para la identificación y detección de picos es necesario previamente trabajar en un contexto teórico que proporcione de manera adecuada los datos necesarios para lograr una correcta detección y cuantificación, es decir tener un programa independiente al software de Matlab que sea capaz también de detectar los picos para asegurar que se han simulado de manera adecuada los diferentes plásticos. y así poder comparar los picos hallados en Fityk con los detectados en Matlab. Es por ello que tras simular los espectros mediante Matlab, se ha utilizado el programa Fityk, con

el objetivo de hacer una detección automática de los diferentes picos de los plásticos.

El programa nos aporta datos sobre la posición, la altura, el área y la anchura a media altura (FWHM). Para ello debemos de pasarle el tipo de pico que debe detectar, en este caso son picos lorentzianos.

Un ejemplo sobre los datos para el acetato de celulosa se muestra a continuación:

#	PeakType	Center	Height	Area	FWHM
%_1	Lorentzian	2942	0.999593	78.5234	50.0099
%_2	Lorentzian	1090.01	0.300394	14.1558	30
%_3	Lorentzian	1743.01	0.149993	3.52903	14.9783
%_4	Lorentzian	1263.98	0.109976	3.45176	19.9812
%_5	Lorentzian	1458.98	0.199815	4.71955	15.0367
%_6	Lorentzian	1379	0.169986	4.00262	14.9904
%_7	Lorentzian	1424.01	0.179935	5.64533	19.9735
%_8	Lorentzian	912	0.169961	4.00602	15.0052
%_9	Lorentzian	874	0.16002	5.02574	19.9943

Figura 29: *Parámetros de la altura, la posición, el área y la anchura a media altura(FWHM) para el acetato de celulosa.*

Se ha realizado la detección de picos mediante Fityk para los nueve plásticos que se han simulado en este proyecto.

#### 4.4. Resultados de la simulación de espectros

A continuación, se muestran los diferentes plásticos simulados a través de Matlab al 100 % de concentración, incluyendo el ruido y la eficiencia espectral. En la figura 39 se muestra una comparación, como ejemplo, de un espectro simulado junto a uno teórico.

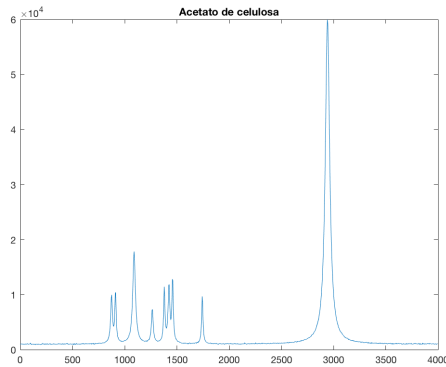


Figura 30: *Espectro simulado mediante Matlab del acetato de celulosa.*

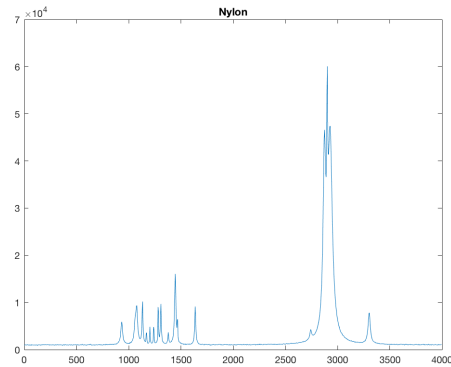


Figura 31: *Espectro simulado mediante Matlab del nylon.*

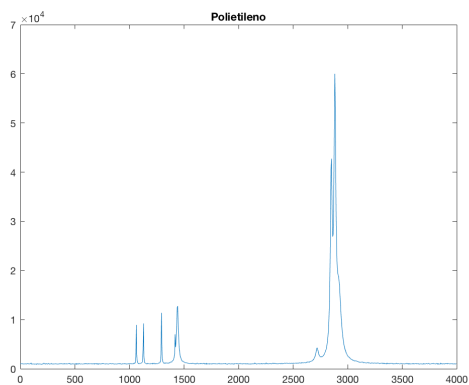


Figura 32: *Espectro simulado mediante Matlab del polietileno.*

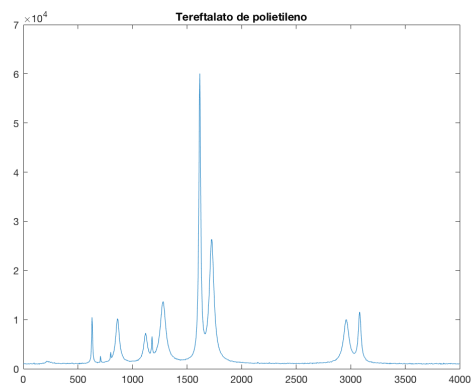


Figura 33: *Espectro simulado mediante Matlab del tereftalato de polietileno.*

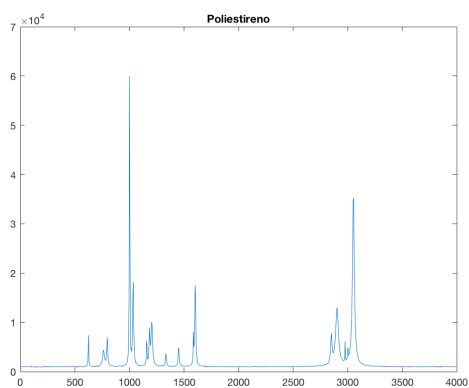


Figura 34: *Espectro simulado mediante Matlab del poliestireno.*

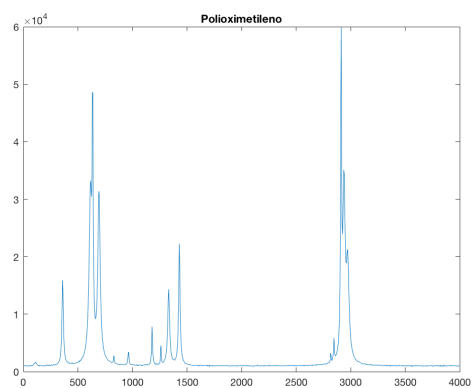


Figura 35: *Espectro simulado mediante Matlab del polioximetileno.*

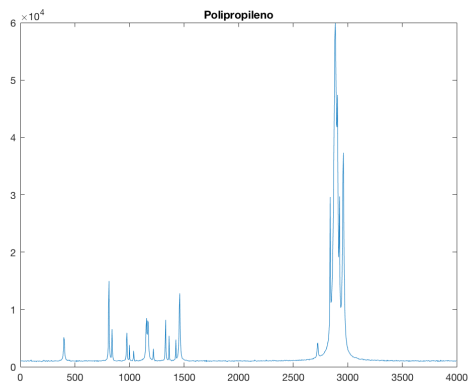


Figura 36: *Espectro simulado mediante Matlab del poliestireno.*

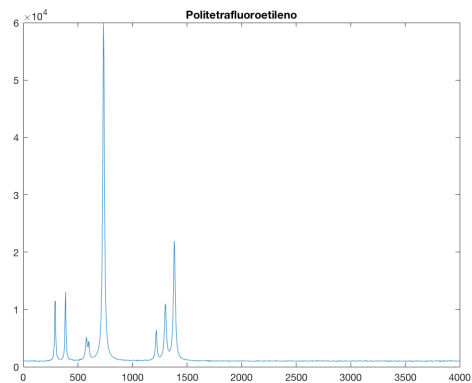


Figura 37: *Espectro simulado mediante Matlab de politetrafluoroetileno.*

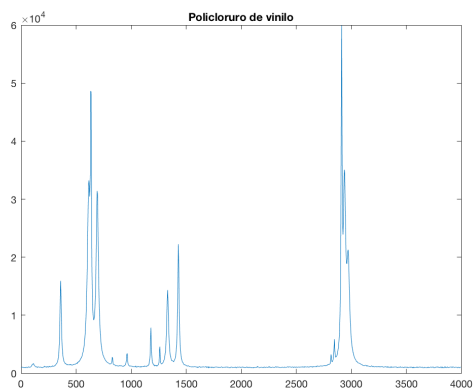


Figura 38: *Espectro simulado mediante Matlab del policloruro de vinilo.*

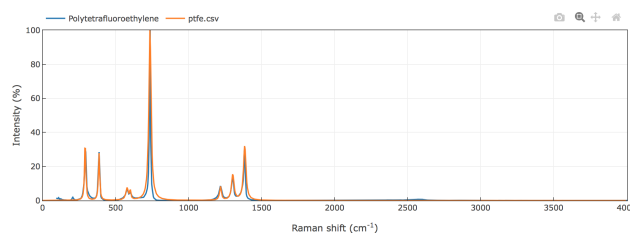


Figura 39: *Comparación del espectro de teflón teórico(en azul) con el simulado(naranja) utilizando PublicSpectra.*

## 5. Detección y cuantificación

Tras realizar la simulación de los espectros de la manera más realista posible, y eliminar en la medida de lo posible las desventajas de esta técnica (fluorescencia de fondo y ruido), se ha procedido a la detección y cuantificación de los espectros.

El apartado de detección se basa en estimar el valor umbral por encima del cual se detecta un microplástico. Por otra parte, el apartado de cuantificación se basa en poder obtener un criterio que, mediante el análisis del área de los picos, se pueda obtener un valor aproximado de la concentración que existe en la muestra de dicho microplástico.

### 5.1. Métodos ModPoly e iModPoly

Como el ruido y la *baseline* provocada por la fluorescencia y el ruido de disparo son problemas que ocurren normalmente en las medidas de espectros Raman se ha utilizado un método para eliminar estos problemas de manera satisfactoria. Existen varias técnicas para intentar eliminar esta fluorescencia de fondo, pero de manera automática los dos métodos principales son el método Modified Polyfit (ModPoly) propuesto por Lieber et al [35] y el método mejorado Modified Polyfit (iModPoly) propuesto por Zhao et al. [34] Para eliminar el ruido es común utilizar el filtro Savitzky-Golay.

#### Método ModPoly

Un ajuste de curvas polinómicas es un método que tiene claras ventajas sobre otras técnicas de reducción de fluorescencia como son una gran rapidez, su sencillez y gran efectividad, pero hay que tener en cuenta que intentar reducir la fluorescencia con un simple ajuste de curvas polinómicas no podrá reproducir de forma efectiva la fluorescencia de fondo debido a diversos factores como el grado del polinomio a elegir y su dependencia en el rango de ajuste espectral.

Por esta razón los autores Lieber et al propusieron un método de ajuste polinomial modificado. Es un método que suaviza el espectro de tal manera que se eliminan los picos Raman y sólo queda la fluorescencia representada por una línea de fondo, que es sustraída del espectro Raman original. En la fig 40 [35] se muestra un ejemplo de este ajuste.

La base de este método está en un ajuste de curvas polinómicas basado en mínimos cuadrados. Se basa en un algoritmo polinomial iterativo que elimina los picos Raman mediante una modificación en el que los valores de ordenadas espectrales para el espectro sin procesar se comparan con el modelo polinómico en cada número de onda, de forma que todos los datos generados por la curva que tengan un valor de la intensidad mayor a su valor de píxel respectivo en el espectro de entrada se reasignen automáticamente a la intensidad original. Este proceso es repetido entre 25 y 200 interacciones y de esta manera eliminar los picos Raman. Para cada ronda sucesiva de ajuste polinomial, se seleccionan los valores más bajos para cada número de onda y luego se concatenan para construir un espectro modificado, que a su vez



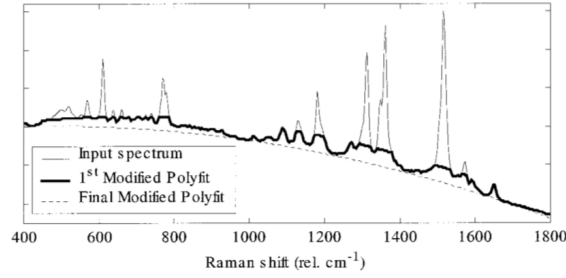


Figura 40: *Espectro Raman sin procesar y dos iteraciones del ajuste de curva polinómica modificada aplicadas hasta que se obtiene una curva polinómica suavizada a lo largo de la base del espectro medido.*

se vuelve a ajustar. Idealmente, este proceso acabaría cuando no hubiese más puntos en la curva que necesitasen una reasignación, pero esto es muy difícil de conseguir debido a factores de ruido. Finalmente, el espectro de línea base es restado del espectro original para obtener los picos Raman. [35] [34]

El método ModPoly fue propuesto por Lieber et al en el año 2003.

### Método iModPoly

El método ModPoly mejora el ajuste polinomial, sin embargo aún presenta desventajas: no se trata el ruido adecuadamente y eso puede producir efectos adversos, además puede introducir picos artificiales donde los datos originales en regiones libres de picos son ligeramente más altos que las curvaturas de la curva polinómica y, por lo tanto, se reemplazan incorrectamente por los ajustados, la contribución de algunos picos grandes importantes en el ajuste polinómico es significativa, lo que puede sesgar los resultados del ajuste [34]. Es por ello que en 2007, Zhao et al modificaron este método con el fin de mejorarlo.

Este método tiene en cuenta la distorsión del ruido de la señal y la influencia de grandes picos Raman en la adaptación del fondo de fluorescencia. Combina la adición de un procedimiento de eliminación de picos durante la primera iteración y tiene en cuenta el efecto de ruido que se propaga con el método de adaptación ModPoly. [34]

Con el fin de minimizar la distorsión del ajuste polinómico por las principales señales de Raman, los picos principales se identifican durante la primera iteración del ajuste polinómico. Los datos en las principales regiones pico se eliminan de las siguientes rondas de ajuste. La eliminación de picos se limita a la primera iteración solo para evitar el rechazo innecesario de datos.

Un ejemplo para comparar el método ModPoly e iModPoly se muestra a continuación [34] en la figura 41:

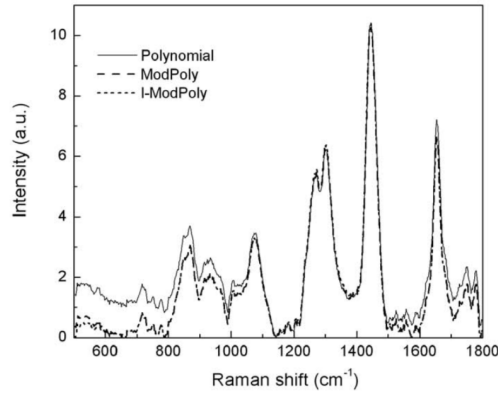


Figura 41: *Espectro Raman corregido mediante tres métodos polinomiales diferentes, el polinomial, el ModPoly y el PolyFit.*

El grado del polinomio elegido para realizar el ajuste de los diferentes microplásticos ha sido tres.

## 5.2. Método Savitzky -Golay

Tras aplicar el método iModPoly se ha utilizado el filtro Savitzky-Golay para suavizar el ruido restante. Este método se basa en un algoritmo de suavizado basado en un ajuste polinomial por mínimos cuadrados [36]. Se considera que cada punto en el espectro suavizado es un promedio ponderado de puntos adyacentes en el espectro original. Se incluye un número igual de puntos de datos a cada lado de un punto de datos objetivo en el promedio, de modo que hay un número impar de puntos totales [31]. El método usa una función no lineal seleccionable en cada lado del punto central. El uso de un número impar de puntos sigue siendo el mismo, pero cada lado del peso central está equipado con una curva polinómica. [31]

En este caso se ha seleccionado el grado del polinomio (3) y el número impar de puntos de datos (7) que se incluirán en el suavizado.

La principal ventaja de esta aproximación es que tiende a preservar características de la distribución inicial tales como los máximos y mínimos relativos, así como el ancho de los picos, que normalmente desaparecen con otras técnicas de promediado [37]

Como ejemplo (elegido de manera aleatoria), se muestra el espectro del poliestireno más agua simulado con una concentración al 50 % de poliestireno, 100 % de agua de mar y 40 % de fluorescencia. A continuación, se muestra el mismo espectro tras aplicar el método iModPoly mencionado anteriormente y el filtro Savitzky-Golay.

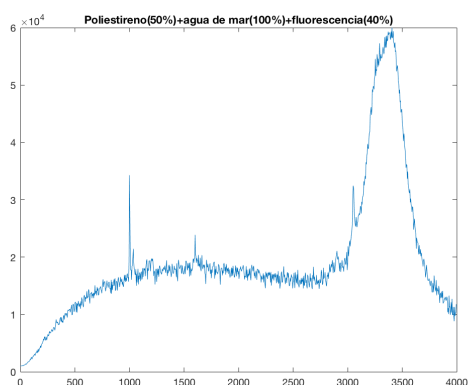


Figura 42: *Espectro simulado mediante Matlab del poliestireno más agua de mar más fluorescencia.*

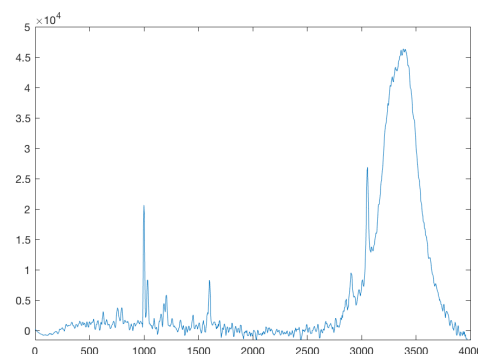


Figura 43: *Espectro simulado mediante Matlab del poliestireno tras aplicar el método iModPoly y el filtro Savitzsky-Golay.*

Se puede apreciar visualmente la reducción de la línea base de fondo provocada por la fluorescencia, debido al método iModPoly (se recuerda que se ha usado un polinomio de grado 3 para hacer el ajuste). Además, se aprecia también al aplicar el filtro Savitzsky-Golay se ha producido una eliminación bastante notoria del ruido.

### 5.3. Detección

Para realizar la detección de los microplásticos a diferentes concentraciones y establecer su umbral se ha utilizado la función de correlación de coeficientes (corrcoef).

La función corrcoef cuantifica la fuerza de una relación lineal entre dos variables. La función produce una matriz de coeficientes de correlación de muestra para una matriz de datos. Los coeficientes de correlación oscilan entre 1 y -1. Los valores cercanos a 1 indican que hay una relación lineal positiva entre las columnas de datos, mientras que los valores cercanos a -1 indican que una columna de datos tiene una relación lineal negativa con otra columna de datos. Los valores cercanos o iguales a 0 sugieren que no hay ninguna relación lineal entre las columnas de datos.

Esta función se ha utilizado para comparar dos matrices, una matriz cuyos parámetros son el número de onda y la intensidad del espectro puro mostrado en las figuras de la 30 a la 38 y otra, cuyos parámetros son el número de onda y la intensidad del espectro con plástico, agua y fluorescencia ya corregido, como se muestra en la figura 43.

Como se ha comentado anteriormente los valores iguales a cero sugieren que no hay relación entre las columnas de las matrices, es decir no hay relación entre los espectros. Para estimar el valor umbral de la detección de los diferentes plásticos se han comparado el espectro puro al 100 % con el espectro corregido que contiene agua de mar, para hacerlo de la manera más realistas posible, a diferentes concentraciones y así poder establecer umbral mediante una extrapolación de los valores de las diferentes concentraciones.

Al realizar este proceso, los valores de los coeficientes obtenidos han sido relativamente bajos y para algunos plásticos se han obtenido valores negativos al extrapolar, lo cual carece de sentido físico ya que la explicación a esto sería que cuando hay un pico en el espectro puro, hay un valle en el espectro incógnita.

Es por esto que se han establecido dos criterios para la detección: para los plásticos cuyo valor del coeficiente de correlación al extrapolar es mayor que cero cuando la concentración es cero, se ha establecido ese valor como valor umbral para indicar que se ha detectado ese plástico, es decir que ese plástico se detecta a todas las concentraciones posibles y el valor mínimo para saber si se ha detectado ese plástico o no es el valor del coeficiente al extrapolar a cero; mientras que para los plásticos cuyo valor del coeficiente de correlación es menor que cero al extrapolar, se ha establecido como valor umbral el valor de la concentración para el cual el coeficiente de correlación es igual a cero, es decir se da el valor umbral de la concentración que es posible detectar con este método. Es decir que para el primer criterio se da el valor del coeficiente pero para el segundo caso se da el valor de la concentración.

En la figura 44 se muestra un ejemplo del ajuste realizado para el polipropileno:

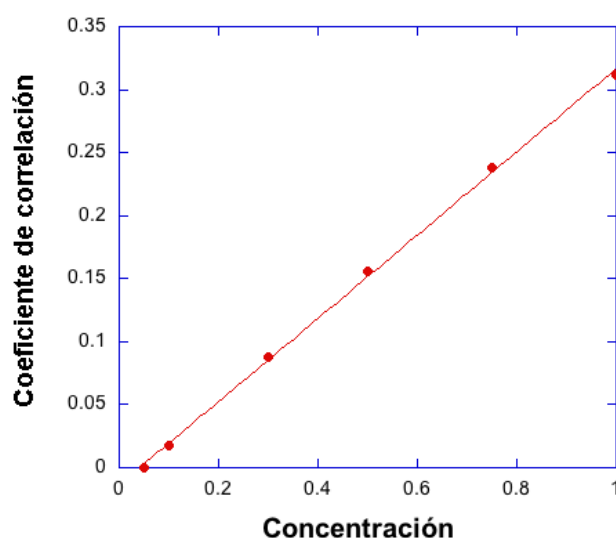


Figura 44: *Coeficiente de correlación en función de la concentración del polipropileno.*

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1:

Como aclaración, se podría decir que por ejemplo para el polietileno (Pe), la concentración más pequeña que detecta la función correlación es del 8.57 % y por debajo de esa concentración no podemos asegurar que se encuentra dicho plástico. Mientras que para el nylon (Ny) detecta todas las concentraciones y el valor mínimo del coeficiente de concentración que debe aparecernos si estamos buscando nylon es de 0.038.

Plástico	Valor concentración	Plástico	Valor coeficiente
Ca	0.0174	Ny	0.038
Pe	0.0857	Ps	0.0006
Pp	0.0403	-	-
Pet	0.225	-	-
Pom	0.0432	-	-
Ptfe	0.2758	-	-
Pvc	0.0939	-	-

Tabla 1: Valores de la concentración mínima (valor concentración) en valor absoluto que es capaz de detectar esta función para los plásticos cuyo valor de extrapolación es menor que cero y valores umbrales de los coeficientes de correlación (valor coeficiente) para los que la extrapolación es menor que cero y por tanto, la función es capaz de detectar todas las concentraciones

#### 5.4. Cuantificación

Como se ha mencionado anteriormente, el segundo paso es la cuantificación de los microplásticos. Para ello, se ha utilizado la función `findpeaksL`. Esta función detecta picos que sean lorentzianos y devuelve el número del pico, la posición en la que se encuentra, su altura, su área bajo la curva y su anchura a media altura (FWHM). Los argumentos que se hay que pasarle son el eje x (número de onda), el eje y (intensidad), el umbral de pendiente, el umbral de amplitud, la anchura de suavizado, el grupo de picos y el tipo de suavizado.

Esta función se basa en que la primera derivada de un pico tiene un paso por el punto cero (punto donde el signo de una función matemática cambia) descendente en el máximo del pico. El problema que existe es que el ruido presente hará que se detecten falsos picos. Para evitar este problema se suaviza la primera derivada de la señal antes de buscar los pasos por el punto cero y posteriormente solo toma los puntos por cero cuya pendiente exceda un valor mínimo predeterminado, que en este caso es el umbral de pendiente, en un punto donde la señal original exceda un cierto mínimo, es decir exceda el umbral de amplitud.

De los parámetros mencionados en el primer párrafo los que son ajustables por el usuario de la función son:

- El umbral de pendiente: que es la pendiente de la primera derivada suavizada que se toma para indicar un pico. Esto discrimina en función del ancho del pico. El valor escogido para este parámetro ha sido el recomendado por Matlab,  $0.7 \cdot \text{Anchuradepuntos}^{-2}$  donde la anchura de puntos es el número de puntos en la anchura a media altura del pico.

- La amplitud umbral: ignora los picos cuya altura sea menor que la indicada. Para este valor se ha determinado visualmente viendo el ruido de la señal.

- La anchura de suavizado: valores altos de este parámetro ignora picos que sean pequeños y puntiagudos. El valor escogido la mitad de los puntos que suele haber

en la anchura a media altura de los picos, como recomienda Matlab.

-El grupo de picos: establece el número de picos necesarios para calcular la altura. El valor establecido ha sido cinco.

-El tipo de suavizado: determina el algoritmo de suavizado. Existen tres posibilidades: rectangular, triangular y pseudogaussiano. Dependiendo del tipo de pico existente en el espectro se ha elegido rectangular o triangular.

Para calcular la concentración para cualquier área bajo la curva se ha obtenido mediante findpeaksL, el área de el pico con mayor altura para cuatro concentraciones diferentes de plástico: 100 %, 50 %, 25 % y 5 %. Los espectros utilizados tienen una concentración de agua de mar del 100 % y de fluorescencia del 40 % y han sido corregido previamente mediante el método iModPoly y el filtro Savitzsky-Golay. Con el área obtenido para las diferentes concentraciones se ha representado la concentración en función del área para obtener una recta de ajuste de la forma  $y = Ax + B$  y así poder obtener la concentración para cualquier valor del área.

Se muestra como ejemplo el ajuste realizado para el polipropileno:

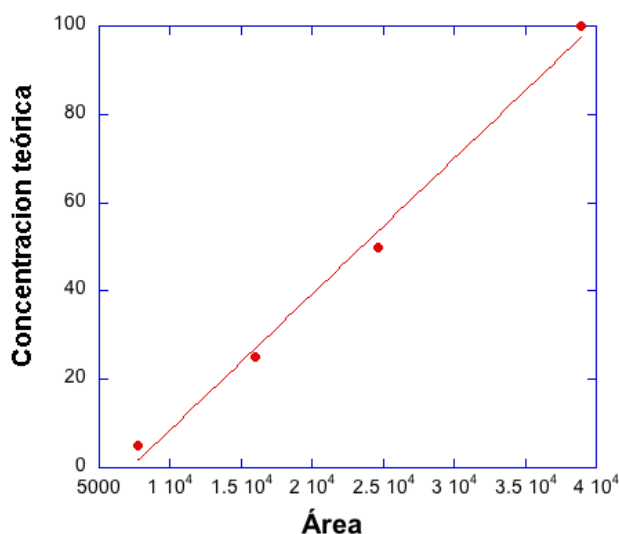


Figura 45: *Concentración del polipropileno en función del área bajo la curva.*

Los parámetros de ajuste para los diferentes plásticos se muestran a continuación:

Plástico	A	B	R <sup>2</sup>
Ca	0.0024800	-23.000	0.997
Ny	0.0029000	-35.000	0.940
Pe	0.0034000	-26.000	0.993
Pet	0.0038000	-14.000	0.996
Ps	0.0083330	-31.100	0.999
Pom	0.0047000	-18.000	0.997
Pp	0.0030700	-22.700	0.997
Ptfe	0.0043000	-18.000	0.997
Pvc	0.0051000	-38.000	0.997

Tabla 2: Valores del ajuste  $y=Ax+B$  y el coeficiente de determinación  $R^2$  para los diferentes plásticos.

A continuación, se han comprobado los resultados para los diferentes plásticos. En la siguiente tabla se muestra esta comprobación, eligiendo tres plásticos de manera aleatoria y mostrando las cuatro concentraciones utilizadas para hacer el ajuste. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente:

Conc. teórica( %)	Conc. Pe ( %)	Conc. Pom ( %)	Conc. Ca ( %)
100	94.26	97.48	98.27
50	54.3	53.2	53.84
25	26.32	27.05	27.42
5	0.33	1.9	2.55

Tabla 3: Valores de la concentración obtenidos mediante la recta de ajuste  $y=Ax+B$  para tres plásticos diferentes y la concentración teórica que se había simulado con Matlab

Como se puede comprobar, este método aporta valores, en general, con una discrepancia bastante baja (valores menores al 10 %) para las concentraciones de 100,50 y 25 %. Sin embargo, para las muy concentraciones bajas este método nos aporta valores, en general, que tienen una discrepancia mayor que para las demás concentraciones teóricas.

## 6. Conclusiones

### 6.1. Resumen

En este trabajo se ha realizado un estudio sobre los microplásticos existentes en los mares y océanos. El objetivo principal es establecer criterios para la detección y cuantificación de los diferentes microplásticos. La técnica utilizada ha sido la espectroscopía Raman.

### 6.2. Conclusiones

- La espectroscopía Raman ofrece resultados muy satisfactorios para la detección de microplásticos cuando su concentración es baja, media y alta. Sin embargo, para concentraciones muy bajas su capacidad de detección se ve limitada debido a la fluorescencia y el ruido que hace que sea muy difícil la identificación de los picos.

- El método para realizar la cuantificación aporta resultados bastante fiables sobre todo a bajas, medias y altas concentraciones ya que su discrepancia es bastante baja. Sin embargo, para concentraciones muy bajas no ocurre lo mismo ya que la discrepancia es mayor.

- Los métodos iModPoly y Savitzky-Golay para la reducción de fluorescencia y ruido han resultado efectivos, ya que han conseguido reducir la línea base y el ruido sin ocultamiento de picos. Pueden ser utilizados para otros trabajos de espectroscopía Raman.

- A este estudio le falta un complemento básico, y son las mediciones de manera experimental, ya que por más que se hayan simulado los espectros intentando copiar los que se producen de manera experimental, no se puede determinar de manera exacta que esto sea así. Esto es debido a que puede aparecer, un mayor o menor grado de fluorescencia, que el ruido que aparezca no sea el mismo que se ha simulado o que los picos no tengan exactamente la misma posición o altura.

- Por todo lo visto en este trabajo, la espectroscopía Raman es una técnica recomendable para la identificación de microplásticos provenientes del agua de mar, aunque se necesite un método eficiente para reducir la fluorescencia debido a su alta presencia en las muestras.

### 6.3. Líneas futuras

Como se ha comentado debido a la imposibilidad de medir en este proyecto, una línea futura muy clara es realizar medidas experimentales mediante la espectroscopía Raman. Mediante estas medidas, se podrán utilizar microplásticos de diferentes tamaños y formas, establecer de manera más clara cuál es el límite de tamaño que esta técnica es capaz de detectar y el efecto real de la fluorescencia.

Una segunda línea a más largo plazo y más ambiciosa sería, tras realizar primero numerosas mediciones experimentales con sus correspondientes detecciones, un



dispositivo que fuese capaz de detectar automáticamente el tipo de microplástico que es y la concentración a la que se encuentra. Este dispositivo se podría embarcar en vehículos submarinos operados a distancia para obtener la distribución real de microplásticos en diferentes zonas del océano.

## Referencias

- [1] *A scientific perspective on microplastics in nature and society*. SAPEA, 2019.
- [2] 2020. URL: <https://es.wikipedia.org/wiki/Plástico>.
- [3] P. J. Kershaw. *SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT: A GLOBAL ASSESSMENT*. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). GESAMP, 2015.
- [4] Subhankar Chatterjee y Shivika Sharma. *Microplastics in our oceans and marine health*. Institut Veolia, 2019.
- [5] Scott Lambert Martin Wagner. *Freshwater Microplastics*. 2018.
- [6] Janusz Bujnicki et al. *Environmental and Health Risks of Microplastic Pollution*. 2019.
- [7] Elisa Rojo-Nieto y Tania Montoto. *Basuras marinas,plásticos y microplásticos: orígenes, impactos y consecuencias de una amenaza global*. Ecologistas en Acción, 2017.
- [8] *Microplastics focus on food and health*.
- [9] Marcus Eriksen. *Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea*. 2014.
- [10] John Wiley y Sons Ltd. "Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood". En: *EFSA* (2016).
- [11] José Antonio García Regueiro. "Microplásticos en el medio ambiente y su impacto en la cadena trófica". Tesis doct. Universitat Oberta de Catalunya, 2019.
- [12] Anthony L. Andrady. *Marine Pollution Bulletin*. 2011.
- [13] Amy Lusher. *Microplastics in the Marine Environment: Distribution, Interactions and Effects*. 2015.
- [14] Day R.H. Shaw D.G. *Colour and form dependent loss of plastic microdebris from the North Pacific Ocean*. 1994.
- [15] A. et al Lusher. *Microplastic and macro plastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: The True's beaked whale Mesoplodon mirus*. 2015.
- [16] 2020. URL: [https://es.wikipedia.org/wiki/Alimentación\\_por\\_filtración](https://es.wikipedia.org/wiki/Alimentación_por_filtración).
- [17] 2020. URL: [https://es.wikipedia.org/wiki/Microbiota\\_normal](https://es.wikipedia.org/wiki/Microbiota_normal).
- [18] Anthony L. Andrady. *Microplastics in the marine environment*. 2011.
- [19] *Estudio sobre identificación de fuentes y estimación de aportes de microplásticos al medio marino*. 2017.
- [20] Fossi C. Weber R. Santillo D. Sousa J. Ingram I. Romano D Gallo F. *Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: the need for urgent preventive measures*. 2018.

- [21] Talbot S Sobral P Puotinen M Kroon F Motti C. *A workflow for improving estimates of microplastic contamination in marine waters: a case study from North-Western Australia*. 2018.
- [22] Friot D. Boucher J. *Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources*. 2017.
- [23] Garneau D. Sutton R. Chu Y. Ehmann K. Barnes J Mason S. A. *Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent*. 2016.
- [24] Dris et al. *A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments*. 2017.
- [25] Catarina F. Araujo et al. *Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects*. Inf. téc. Aveiro Institute of Materials, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2018.
- [26] *Fundamentos de espectroscopía Raman*.
- [27] *Manual de Raman*. Laboratorio de investigaciones en nanociencias y nanotecnologías.
- [28] Pelletier. *Spectroscopic theory for chemical imaging*.
- [29] Richard L.McCreery. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley y Sons, INC., 2000.
- [30] Barton. *Algorithm for optimal denoising of Raman spectra*. 2018.
- [31] Kazuo Nakamoto John R. Ferraro y Chris W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy*. Elviesier, 2003.
- [32] Haoyun Wei Kun Chen \* Hongyuan Zhang y Yan Li. *Improved Savitzky Golay method based fluorescence subtraction algorithm for rapid recovery of Raman spectra*. State Key Laboratory of Precision Measurement Technology e Instruments, Department of Precision Instruments. 2014.
- [33] Georg Schulze et al. *Investigation of Selected Baseline Removal Techniques as Candidates for Automated Implementation*. 2005.
- [34] Jianhua Zhao et al. *Automated Autofluorescence Background Subtraction Algorithm for Biomedical Raman Spectroscopy*. 2007.
- [35] Lieber et al. *Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra*. 2003.
- [36] Mya Myintzu Hlaing. “Study of Factors Influencing Bacterial Identification by Raman Spectroscopy”. Tesis de mtría. Faculty of Science, Engineering y Technology Swinburne University of Technology, 2015.
- [37] 2019. URL: [https://es.wikipedia.org/wiki/Filtro\\_de\\_Savitzky&Golay](https://es.wikipedia.org/wiki/Filtro_de_Savitzky&Golay).